

PAT-NO: JP404171990A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04171990 A  
TITLE: PIEZOELECTRIC CERAMIC SINTERED BODY  
PUBN-DATE: June 19, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
NAGATA, KUNIHIRO  
KIYOHARA, MASAKATSU  
KATO, KENICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOTO LTD	N/A
NAGATA KUNIHIRO	N/A

APPL-NO: JP02300866

APPL-DATE: November 6, 1990

INT-CL (IPC): H01L041/187, C04B035/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a piezoelectric ceramic whose resistivity is high and which can be polarized even when it is baked in a reducing atmosphere by a method wherein a glass composed of a component whose coefficient of thermal expansion is nearly equal to that of the piezoelectric ceramic and which is hardly reacted with the piezoelectric ceramic is added to a piezoelectric ceramic sintered body.

CONSTITUTION: An actuator composed of a piezoelectric ceramic sintered body

is formed in such a way that electrode layers 2,... connected to a + terminal and electrode layers 3,... connected to a-terminal are formed between many piezoelectric ceramic layers 1,.... In order to manufacture the actuator, a glass and, as required, a bivalent metal compound such as  $\text{SrO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  or the like or manganese carbonate are added to a ferro-electric ceramic material such as PZT or the like; they are kneaded; a sheetlike ceramic green sheet is formed; an electrode-material paste of Cu or Ni is printed on the surface of the sheet; and the sheet is baked in a reducing atmosphere such as nitrogen or the like. A component which is composed of  $\text{PbO}$ ,  $\text{SiO}_2$  or the like is used as the component of the glass to be added. Thereby, its coefficient of thermal expansion can be made nearly equal to that of a ceramic, it is possible to prevent a crack from being produced, and a solid solution is not formed by a reaction with the ceramic.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-171990

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月19日

H 01 L 41/187  
C 04 B 35/00

J

8924-4G  
7376-4M

H 01 L 41/18

1 0 1 B

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑭ 発明の名称 圧電セラミック焼結体

⑯ 特 願 平2-300866

⑰ 出 願 平2(1990)11月6日

特許法第30条第1項適用 1990年5月23日～25日、社団法人日本セラミックス協会主催の「第64回通  
常総会1990年年会」において発表

⑱ 発 明 者 永 田 邦 裕 神奈川県横須賀市鴨居3-65-4

⑲ 発 明 者 清 原 正 勝 神奈川県茅ヶ崎市本村2丁目8番1号 東陶機器株式会社  
茅ヶ崎工場内⑳ 発 明 者 加 藤 憲 一 神奈川県茅ヶ崎市本村2丁目8番1号 東陶機器株式会社  
茅ヶ崎工場内

㉑ 出 願 人 東 陶 機 器 株 式 有 限 公 司 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

㉒ 出 願 人 永 田 邦 裕 神奈川県横須賀市鴨居3-65-4

㉓ 代 理 人 弁 理 士 下 田 容 一 郎 外 2 名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

圧電セラミック焼結体

## 2. 特許請求の範囲

(1) CuまたはNi電極層を形成することでアクチュエータ或いはセンサ等として使用する圧電セラミック焼結体において、この圧電セラミック焼結体中には熱膨張係数が圧電セラミックと略等しく且つ圧電セラミックと反応しにくい成分からなるガラスを添加していることを特徴とする圧電セラミック焼結体。

(2) 前記圧電セラミック焼結体中にはガラスの他に2価の金属化合物が添加されていることを特徴とする請求項1に記載の圧電セラミック焼結体。

(3) 前記圧電セラミック焼結体中には、ガラスの他に2価の金属化合物及び酸化マンガン又は炭酸マンガンが添加されていることを特徴とする請求項1に記載の圧電セラミック焼結体。

(4) 前記ガラスの添加割合は0.2～2.1wt%以下としたことを特徴とする請求項1または2に記載

の圧電セラミック焼結体。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はアクチュエータ或いはセンサ等として使用する圧電セラミック焼結体に関する。

(従来の技術)

最近では強誘電性のセラミック(圧電セラミック)を用いたアクチュエータ等が実際に応用されている。

このアクチュエータは、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)等の強誘電性セラミックのグリーンシートに内部電極となるPtやPd-Agペーストを印刷し、このグリーンシートを積層して1100～1200℃の大気中で焼成して作製している。

(発明が解決しようとする課題)

上記したように従来においては、電極材料として高温の大気中でセラミックを焼成する際に酸化しないPtやPd-Agを用いているが、Pt電極は極めて高価であり量産に向かず、またPd-Ag電極はAgがイオン化して電極周囲のセラミック表

面に析出し最終的には2つの電極が導通してしまうマイグレーションを引き起こす不利がある。

そこで、電極材料として安価で且つマイグレーションを起こさないCuやNiを用いることが考えられるが、CuやNiは酸化しやすいので還元性雰囲気中で焼成しなければならず、還元性雰囲気中で焼成すると今度はセラミックの圧電特性が劣化する。(課題を解決するための手段)

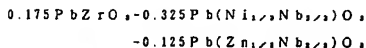
上記課題を解決すべく本発明は、圧電セラミック素材中に熱膨張係数が圧電セラミックと略等しく且つ圧電セラミックと反応しにくい成分からなるガラスを添加した状態で焼成するようにした。

(作用)

圧電セラミック中に所定の特性を有するガラスを所定量添加すれば、還元性雰囲気中で焼成しても抵抗率は高く分極可能で、しかもクラック等の発生もなく強度的にも向上する。

(実施例)

以下に本発明の実施例を添付図面に基いて説明する。



また、実験は上記の材料を十分に混合粉砕して直径が15～30mmで厚さが2～5mmの成形体とし、この成形体を大気中、窒素及び水素混合窒素雰囲気中で1100～1150℃で焼成し、電気的性質を測定する場合には厚さを1mmに研磨した後、両面に金をスパッタして電極とし、分極は80℃のシリコン油中で、3kV/mmの電界を30分間印加して行なった。

また機械的強度を測定する場合には、試料を断面2×1.5mmで長さが25mmの角柱状に加工して支持間隔が10mmの小型3点曲試験機で測定した。

第2図から明らかなように、セラミック材料のAサイトにSr、Ba、Ca等の2価イオンを3at%過剰に置換しても抵抗率はそれ程高くないが、ガラスを添加すると、還元性雰囲気中で焼成しても抵抗率が $10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上になった。

そこで、どのような特性のガラスを用いるべきかを実験した結果を以下の〔表〕に示す。

第1図は本発明の圧電セラミック焼結体からなるアクチュエータの断面図であり、このアクチュエータは多数の圧電セラミック層1・・・の間に+端子につながる電極層2・・・と-端子につながる電極層3・・・を形成して成る。

ここで、上記のアクチュエータを作製するには、PZT等の強誘電性セラミック材料にガラス及びひつようにおうじて、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 等の2価の金属化合物や炭酸マンガン又は酸化マンガンを添加し、これを混練してシート状としたセラミックグリーンシート表面にCuまたはNiの電極材料ペーストを印刷し、窒素或いは水素混合窒素等の還元性雰囲気において焼成することで作成する。

第2図は強誘電性セラミック材料に対し2価の金属イオンを過剰に置換した場合、及び $\text{MnCO}_3$ とガラスを添加した場合の抵抗率を示すグラフであり、強誘電性セラミック材料としては次式のものとした。

〔表〕

試料	ガラスの特性		添加の効果	
	成 分	熱膨張係数	クラック	反応
1	$\text{PbO}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{ZnO}$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$	$7.6 \times 10^{-6}$	無し	無し
2	$\text{PbO}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{ZnO}$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{MgO}$ , $\text{As}_2\text{O}_3$	$6.7 \times 10^{-6}$	無し	有り
3	$\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{Yb}_2\text{O}_3$	$7.7 \times 10^{-6}$	無し	有り
4	$\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Ta}_2\text{O}_5$	$7.9 \times 10^{-6}$	有り	有り

上記の〔表〕から、添加するガラスの成分としては $PbO$ 、 $SiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $B_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ からなるものとする。ことと、熱膨張係数をセラミックと略同一のものとして、クラックの発生を防ぎ且つセラミックと反応して固溶体を形成することもない。

また第3図は上記成分のガラスの添加量と電気機械結合係数及び圧電歪定数との関係を示すグラフであり、このグラフからガラスを添加しないで還元性雰囲気中で焼成すると、電気機械結合係数及び圧電歪定数は大巾に低下してアクチュエータとしての性能を発揮できないが、ガラスを添加することによって両者とも大巾に向上して焼成した場合の値に近くなる。つまり、ガラスの添加割合を0.2~2.1wt%にすれば十分にアクチュエータとして使用し得る特性の圧電セラミック焼成体が得られる。

第4図は上記成分のガラスの添加量と抗折強度のワイブル特性との関係を示すグラフであり、このグラフからガラスの添加量が増加するにしたがって抗折強度が向上することが分る。

第5図は上記成分のガラスの添加量と誘電損失との関係を示すグラフであり、このグラフからガラスの添加量が増加するにしたがって誘電損失が大巾に減少することが分る。

尚、実施例にあってはセラミックグリーンシートを積層して焼成したアクチュエータを示したが、積層タイプ以外に片面に2つ以上の電極を形成したSWAフィルタ（表面弾性波フィルタ）等としても本願の圧電セラミック焼成体を用いることができる。

（効果）

以上に説明したように本発明によれば、PZT等の強誘電性セラミックを還元性雰囲気中で焼成するにあたり、 $SrCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $BaCO_3$ 等の2価の金属化合物や炭酸マンガンを添加するようにしたので、抵抗率が高くなり分極を容易に行え、更に誘電損失を減少させることができる。

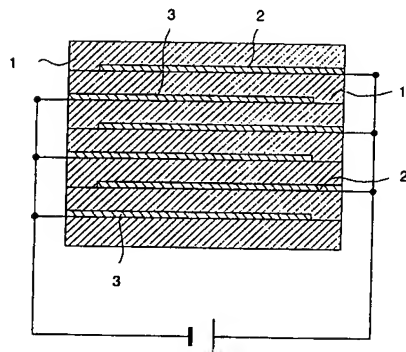
そして、添加するガラスとして熱膨張係数がセラミックの熱膨張係数とほぼ等しく且つセラミッ

クと反応しないものを選定したので、クラックの発生や固溶体の生成がなく、機械的な強度が向上する。

#### 4. 図面の簡単な説明

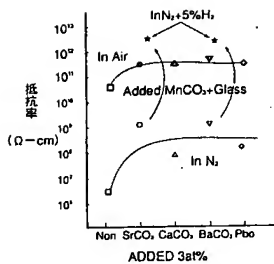
第1図は本発明の圧電セラミック焼結体からなるアクチュエータの断面図、第2図は2価の金属化合物及びガラスの添加と抵抗率との関係を示すグラフ、第3図はガラスの添加量と電気機械結合係数及び圧電歪定数との関係を示すグラフ、第4図はガラスの添加量と抗折強度のワイブル特性との関係を示すグラフ、第5図はガラスの添加量と誘電損失との関係を示すグラフである。

尚、図面中1は圧電セラミック層、2、3は電極層である。

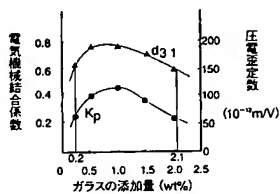


第1図

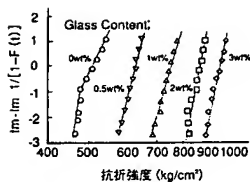
特許出願人	東陶機器株式会社
	永田 邦裕
代理人	井理士 下田 容一郎
同	井理士 大橋 邦彦
同	井理士 小山 有



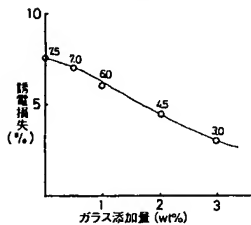
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図